

**Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental**

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO POLUENTE
ATMOSFÉRICO SULFETO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DE
FOTOCATÁLISE POR TiO_2**

Marlon Brancher

**FLORIANÓPOLIS, SC
MARÇO/2009**

**Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental**

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO POLUENTE
ATMOSFÉRICO SULFETO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DE
FOTOCATÁLISE POR TIO_2**

Marlon Brancher

**Trabalho
apresentado à
Universidade
Federal de Santa
Catarina para
Conclusão do Curso
de Graduação em
Engenharia
Sanitária e
Ambiental**

**Orientador
Prof. Henrique de Melo Lisboa**

**Co-orientadora
Eng. Valéria Vidal de Oliveira**

**FLORIANÓPOLIS, SC
MARÇO/2009**

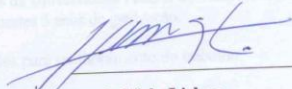
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO POLUENTE ATMOSFÉRICO
SULFETO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DE FOTOCATÁLISE POR TiO_2


MARLON BRANCHER

Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte dos requisitos para Conclusão do
Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental – TCC II

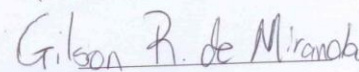
BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Henrique de Melo Lisboa

(Orientador)


Eng. Valéria Vidal de Oliveira

(Co- Orientadora)


M.Sc. Gilson R. Miranda

(Membro da Banca)


Prof. Dr. Paulo Belli Filho

(Membro da Banca)

AGRACEDIMENTOS

Ao Prof. Henrique de Melo Lisboa, pela orientação, oportunidade que me foi proporcionada de aprendizado no Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr) e pela amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.

A minha co-orientadora, Eng. Valéria Vidal de Oliveira, meu braço-direito, pelo apoio fundamental durante toda a montagem e análises do experimento e pela amizade durante o trabalho.

A toda equipe LCQAr, pelos momentos de trabalho e alegria divididos, além de todo o apoio.

A todos os professores e servidores técnico-administrativos da Universidade Federal de Santa Catarina por todas as contribuições técnicas, profissionais e pessoais nestes 5 anos de graduação.

Aos membros da banca, por suas contribuições e sugestões para melhoramento do trabalho.

À minha família, por todo o amor, educação e auxílio inconstante que me proporcionaram durante toda a vida. Meu pai Ademar, minha mãe Clair e minha irmã Deyse.

E, agradeço a todos os meus amigos que estiveram comigo nesta caminhada. Agradeço pelo suporte nos momentos de tristeza e pelos momentos de felicidade divididos.

I'm in the war of my life
John Mayer

RESUMO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais vêm se tornando cada vez mais críticos e frequentes. Entre os novos processos de despoluição ambiental que estão sendo desenvolvidos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm atraindo grande interesse da comunidade científica. Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como catalizador tem recebido grande atenção nos últimos anos por oxidar desde poluentes orgânicos, até mesmo inorgânicos como o sulfeto de hidrogênio. O objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação do poluente atmosférico H_2S via fotocatalise heterogênea por TiO_2 (em pó e em sol) em um reator piloto de bancada utilizando dois métodos distintos de deposição: impregnação do pó de TiO_2 (*titanium IV oxide*) em papel adesivo e sol-gel (solução PTX85) através de um equipamento de *dip-coating* em substrato de titânio. Além disso, o reator foi monitorado somente na presença de radiação UV. Os resultados comprovaram que a fotólise não possuía capacidade de remoção da concentração H_2S neste caso. A solução PTX85 foi insatisfatória para a remoção do poluente em questão para as diferentes vazões testadas. A impregnação do pó de *titanium IV oxide* teve eficiência média de remoção do H_2S de 12,6% para a concentração testada. Os resultados permitiram observar o processo de fotocatalise com TiO_2 na prática, sugerir adequações e dar sugestões a trabalhos futuros.

PALAVRAS-CHAVE: fotocatalise, dióxido de titânio (TiO_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S).

ABSTRACT

In recent decades, environmental problems are becoming increasingly critical and frequent. Among the new cases of environmental contamination that are being developed, advanced oxidation processes (AOP) have attracted great interest from the scientific community. Among the POA, heterogeneous photocatalysis using TiO_2 as catalyst has received great attention in recent years for oxidizing organic pollutants, even as the inorganic like hydrogen sulfide. The aim of present study was to evaluate the degradation of the pollutant H_2S via heterogeneous photocatalysis by TiO_2 (powder and sol) in a pilot reactor bench using two different methods of deposition: the powder impregnation of TiO_2 (*titanium IV oxide*) in adhesive paper and sol-gel solution (PTX85) equipment through a dip-coating on titanium substrate. In addition, the reactor was monitored only in the presence of UV radiation. Results showed that the photolysis had no capacity to remove the H_2S concentration in this case. The solution PTX85 was unsatisfactory for the removal of the pollutant discharges for the different flow tested. The loading of powder *titanium IV oxide* had a medium efficiency of removal of H_2S of 12.6% for the concentration tested. The results showed the process of photocatalysis with TiO_2 in practice, suggest adjustments and give suggestions to future works.

KEYWORDS: photocatalysis, titanium dioxide (TiO_2), hydrogen sulfide (H_2S)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	
2. OBJETIVOS	
2.1. Objetivo Geral	
2.2. Objetivos Específicos	
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	
3.1 Poluição Atmosférica.....	
3.1 Processos Oxidativos Avançados (POA).....	
3.2 Sistemas Heterogêneos	
3.3 Fotocatalisadores Usuais	
3.4 Fotoativação do TiO_2	
3.5 Radiação Ultra Violeta (UV)	
3.6 Fotocatálise Heterogênea com TiO_2	
3.7 Fatores que Influenciam o Processo de Fotocatálise	
3.7.1 <i>Concentração do Contaminante Orgânico</i>	
3.7.2 <i>Quantidade e Tipo de Catalisador</i>	
3.7.3 <i>Presença de Oxidantes Auxiliares</i>	
3.7.4 <i>Temperatura</i>	
3.7.5 <i>pH</i>	
3.7.6 <i>Comprimento de Onda da Fonte de Irradiação</i>	
3.7.7 <i>Projeto do Reator Para o Processo</i>	
3.8 Aplicações	
3.9 Redução da Poluição pela Fotocatálise.....	
3.10 Limitações da técnica da Fotocatálise	
3.11 Legislação e normalização para H_2S	
4. MATERIAIS E MÉTODOS	
4.1 Reagentes.....	
4.2 Equipamentos e acessórios	
4.3 Descrição do Projeto Piloto	
4.4. Geração de H_2S	
4.5 Procedimentos de Análises e Analisador de H_2S	
4.6 Vazão de Entrada no Reator Piloto	
4.7 Preparação do Fotocatalisadores.....	
4.7.1 <i>Deposição do TiO_2 sobre papel adesivo</i>	
4.7.2 <i>Deposição sobre placa de titânio</i>	
4.7.2.1 <i>Limpeza do substrato</i>	
4.7.2.2 <i>Preparação do Sol-Gel</i>	
4.7.2.3 <i>Deposição e Tratamento Térmico</i>	
4.7.2.4 <i>Calcinação</i>	

4.8 Avaliação da degradação fotocatalítica do H ₂ S	
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
5.1 Efeito da vazão de gases	
5.2 Avaliação da degradação do H ₂ S no reator somente com a presença de luz UV	
5.3 Avaliação da degradação do sulfeto de hidrogênio no reator com a presença do fotocatalisador titanium IV oxide.....	
5.4 Avaliação da degradação do sulfeto de hidrogênio no reator com a presença do fotocatalisador PTX85	
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	
7. REFERÊNCIAS	
8. ANEXO.....	

ÍNDICE DE TABELAS

**TABELA 1 – CLASSIFICAÇÃO DAS PRINCIPAIS
SUBSTÂNCIAS POLUENTES.....**

**TABELA 2 – POTENCIAL DE OXIDAÇÃO DOS RADICAIS
HIDROXILA**

**TABELA 3 – DETALHE DA ANÁLISE DAS CONCENTRAÇÕES
SOMENTE COM A PRESENÇA DE LUZ UV**

**TABELA 4 – DETALHE DAS ANÁLISES DE CONCENTRAÇÃO
PARA O FOTOCATALISADOR *TITANIUM IV OXIDE***

**TABELA 5 – DETALHE DAS ANÁLISES DE CONCENTRAÇÃO
PARA O FOTOCATALISADOR PTX85.....**

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - NÍVEIS ENERGÉTICOS DOS MATERIAIS.

FONTE: TEIXEIRA E JARDIM (2004)......

FIGURA 2 – FORMAS ALOTRÓPICAS DO TiO_2 : A)ANATASE;

B)RUTILO.....

FIGURA 3 - ESFERA DE TiO_2

FIGURA 4 - PROCESSO GLOBAL DE FOTOATIVAÇÃO DE UM SEMICONDUTOR.....

FIGURA 5 - ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO

FIGURA 6 - MECANISMO DA AÇÃO AUTO-LIMPANTE E DESPOLUIDORA DE UMA SUPERFÍCIE COM PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS.

FIGURA 7 – VISTA LATERAL DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO

FIGURA 8 – JEROME X-631

FIGURA 9 – DETALHE DA IMPREGNAÇÃO DO FOTOCATALISADOR EM PAPEL ADESIVO INSERIDO NA PARTE INTERNA DO REATOR.....

FIGURA 10 – BANHO DE ULTRA SOM EM SOLUÇÃO DE HNO_3

FIGURA 11 – BANHO DE ULTRA SOM COM ACETONA

FIGURA 12 – BANHO DE ULTRA SOM COM ÁLCOO ETÍLICO ABSOLUTO

FIGURA 13 – DETALHE DA SOLUÇÃO PTX85 SENDO AGITADA MAGNETICAMENTE.....

FIGURA 14 – DETALHES DO APARELHO DE *DIP-COATING* E TRATAMENTO TÉRMICO A 120°C

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BC	banda de condução
BV	banda de valência
eV	elétron volt
H ₂ S	sulfeto de Hidrogênio
LCQAr	Laboratório de Controle da Qualidade do Ar
min	minuto
nm	nanômetro
°C	graus Celsius
OH [•]	radical hidroxila
pH	potencial hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
ppm	partes por milhão
TiO ₂	Dióxido de Titânio
UV	Ultravioleta

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais vêm se tornando cada vez mais críticos e freqüentes, principalmente, devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial conseqüente do atual modelo econômico.

A poluição tem sido amplamente discutida em todas as partes do mundo tanto em países desenvolvidos quanto naqueles em desenvolvimento. A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Como resultado de uma crescente conscientização deste problema, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

No que se refere a poluição atmosférica, a emissão de compostos no meio ambiente causa preocupação. A busca por tecnologias limpas e altamente eficientes, com alto poder de destruição de poluentes e com menor custo possível tem crescido consideravelmente nos últimos anos. O mercado globalizado cada vez mais competitivo busca incessantemente soluções que gerem inovação em processos e produtos. Novos materiais, com propriedades que podem ser usadas com sucesso em aplicações nos mais variados campos científicos, tecnológicos, e domésticos são descobertos todos os dias. Um grande número de descobertas e invenções recentes, relacionadas à modificação de superfícies de materiais por deposição de filmes finos micrométricos ou nanométricos, está revolucionando as indústrias metalúrgicas, vidreiras, cerâmicas, entre outras (PASCOALI, 2007).

Entre os novos processos de despoluição ambiental que estão sendo desenvolvidos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm atraindo grande interesse da comunidade científica por serem mais sustentáveis em longo prazo (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Estes processos são baseados na geração de radicais hidroxilas, que promovem a mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos, isto é, o composto não apenas é transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como catalizador, tem recebido grande atenção nos últimos anos (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; KONSTANTINUO e ALBANIS, 2004; KARKMAZ et al, 2004). Além dos poluentes orgânicos, os POA também são capazes de promover a oxidação de uma variedade de

compostos inorgânicos como, por exemplo, HCN e H₂S (QUADROS et al, 2008).

A destruição de compostos potencialmente tóxicos pelo mecanismo de fotocatalise é estudada desde 1972, quando Honda and Fujishima iniciaram as pesquisas, onde descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO₂ gerando hidrogênio e oxigênio. Em 1976 foi publicado o primeiro trabalho envolvendo fotocatalise heterogênea para degradação de contaminantes (GÁLVEZ, 2001 *apud* TEIXEIRA E JARDIM, 2004). Desde então, entre as diversas publicações referentes à fotocatalise, uma série de revisões abordam a aplicação do processo à despoluição ambiental.

A pesquisa está vinculada ao Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), que desenvolve pesquisas e trabalhos voltados a melhoria da qualidade do ar em ambientes internos e externos e contribui para a formação de recursos humanos especializados no controle da poluição atmosférica. O projeto em questão se encaixa na nova linha de pesquisa do laboratório, que visa o tratamento de poluentes gasosos através de fotocatalise.

2. OBJETIVOS

2.1. *Objetivo Geral*

Avaliar a degradação de sulfeto de hidrogênio, via fotocatalise heterogênea por TiO_2 (em pó e em sol-gel), em um reator piloto de bancada utilizando dois métodos distintos de deposição: impregnação do pó de TiO_2 em papel adesivo e sol-gel através de um equipamento de *dip-coating*.

2.2. *Objetivos Específicos*

- Construir um reator, em forma de duto para permitir a passagem do gás sulfeto de hidrogênio, para ser usado como suporte para os substratos contendo o fotocatalisador TiO_2 e iluminação ultravioleta (UV);
- Avaliar o desempenho de degradação do sulfeto de hidrogênio no reator somente com a presença de luz UV;
- Avaliar o desempenho de degradação do sulfeto de hidrogênio no reator com a presença do fotocatalisador *titanium IV oxide* preparado pelo método de deposição em pó;
- Avaliar o desempenho de degradação do sulfeto de hidrogênio no reator com a presença do fotocatalisador PTX85 preparado pelo método sol-gel e depositado por processo de *dip-coating*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poluição Atmosférica

A poluição atmosférica é considerada um dos problemas ambientais mais graves nas grandes aglomerações urbanas. Ela é proveniente da emissão de centenas de gases tóxicos e materiais particulados emitidos a partir de fontes fixas e móveis, que em determinadas condições meteorológicas acumulam-se na baixa atmosfera, causando danos à saúde e degradação dos materiais. Os poluentes adentram no organismo humano através da respiração provocando desconforto, irritação das mucosas, alergias, doenças crônicas e até a morte. Eles também afetam os materiais, acelerando o desgaste dos fios das redes elétricas, dos metais em máquinas e equipamentos, e das pinturas e revestimentos das edificações (LANDMANN et al , 2007).

O nível de poluição atmosférica é medido pela quantidade de substâncias poluentes presentes no ar. A variedade das substâncias que podem ser encontradas na atmosfera é muito grande, o que torna difícil a tarefa de estabelecer uma classificação. Para facilitar esta classificação, os poluentes são divididos em duas categorias (CETESB, 2010):

- Poluentes Primários: aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão;
- Poluentes Secundários : aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera.

As substâncias poluentes podem ser classificadas da forma apresentada na Tabela 1:

Tabela 1 – Classificação das principais substâncias poluentes
(Fonte: CETESB, 2010)

Compostos de Enxofre	Compostos de Nitrogênio	Compostos Orgânicos	Monóxido de Carbono	Compostos Halogenados	Material Particulado	Ozônio
SO ₂	NO	hidrocarbonetos	CO	HCl	mistura	O ₃
SO ₃	NO ₂	álcoois		HF	de composto s	formaldeído
(H ₂ S, mercaptanas, dissulfeto de carbono, etc)	NH ₃	aldeídos		cloretos	no estado	acroleína
sulfatos	HNO ₃	cetonas		fluoretos	sólido	PAN,
	Nitratos	ácidos orgânicos			ou líquido	etc

3.1 Processos Oxidativos Avançados (POA)

A maioria dos compostos orgânicos são resistentes aos tratamentos químicos e biológicos convencionais. Por essa razão, outros métodos estão sendo estudados como alternativa a tais processos. Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) provavelmente constituirão a melhor opção num futuro próximo (ESPLUGAS et al, 2002) já que estão sendo bastante desenvolvidos e mostram ter aplicações industriais bastante promissoras (JOSEPH et al, 2009). Os POA também são capazes de promover a oxidação de uma variedade de compostos inorgânicos como HCN e H₂S (este último altamente odorante), sendo degradados com boa eficiência em relação aos métodos de oxidação convencionais (QUADROS et al, 2008).

Os POA são novos métodos altamente eficientes que aceleram a oxidação e degradação de uma grande gama de substâncias orgânicas e inorgânicas que são resistentes aos métodos de tratamento convencional. Os POA produzem *in situ* espécies transitórias, principalmente os radicais hidroxilas (OH^\cdot), os quais são introduzidos no processo de degradação até que as espécies do poluente alvo são completamente convertidas a CO_2 , H_2O e ácidos minerais (se o poluente contém halogênios). POA envolvem várias combinações de ozônio, peróxido de hidrogênio, sonólise, radiação ultravioleta (UV) e tratamentos fotocatalíticos que são capazes de oxidar uma larga faixa de poluentes na água, ar, e solos contaminados (JOSEPH et al, 2009).

Portanto, o princípio dos Processos Oxidativos Avançados (POA) consiste na geração de radicais livres hidroxilas (OH^\cdot), espécies de elevado poder oxidativo ($E^0 = 2,8\text{V}$), gerados em reações fotocatalisadas ou quimicamente catalisadas, capazes de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas, como CO_2 e H_2O (SURI et al, 1993). Quando estes radicais são gerados, eles reagem rapidamente, e geralmente, indiscriminadamente com a maioria dos compostos orgânicos, seja por adição a ligação dupla ou por abstração de um átomo de hidrogênio das moléculas orgânicas alifáticas (CANIZARES et al, 2009). Além disso, são poderosos agentes oxidantes capazes de degradar uma enorme variedade de compostos orgânicos biorecalcitrantes (HAPEMAN AND TORRENTS, 1998). Podem ser consideradas tecnologias limpas, pois não há a formação de subprodutos sólidos e nem ocorre transferência de fase dos poluentes (DEZOTTI, 2003).

A Tabela 2 mostra o potencial de oxidação dos radicais hidroxila comparado com diferentes agentes oxidantes.

Tabela 2 – Potencial de oxidação dos radicais hidroxila. Fonte: HUANG et al (1993).

Agente Oxidante	Potencial Redox (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,8
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Na presença de radicais hidroxilas, OH^\cdot , taxas de reação podem ser obtidas de 1 milhão a 1 bilhão de vezes mais rápidas do que aquelas encontradas com oxidantes químicos (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997; DEZOTTI, 1998). Quanto mais eficientemente estes radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo (DEZOTTI, 1998).

Os radicais hidroxilas podem ser gerados envolvendo oxidantes fortes como o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores como o dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e radiação ultravioleta (UV) (MANSILLA et al, 1997).

Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos. Os principais sistemas de POA para sistemas homogêneos são:

- Com irradiação: O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, feixe de elétrons
- Sem Irradiação: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{OH}^\cdot$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)

Para os sistemas heterogêneos são:

- Com irradiação: $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
- Sem irradiação: Elétro/Fenton

Entre os diversos processos que podem ser usados para gerar o radical hidroxila, a decomposição fotocatalítica de compostos, através do dióxido de titânio, ocupa um espaço proeminente, principalmente

devido a sua massiva exploração através da degradação de substratos de relevância ambiental (CHEN et al, 2002; GOUVÊA et al, 2000).

As grandes vantagens dos POA frente a outros processos são:

- Durante o tratamento os poluentes são destruídos e não apenas transferidos de uma fase para outra, como ocorre em alguns tratamentos convencionais
- Grande capacidade de oxidação de compostos recalcitrantes e não biodegradáveis
- Altas velocidades de reação, normalmente minutos
- Mostram-se bastante promissores do ponto de vista econômico.

3.2 Sistemas Heterogêneos

Como já citado anteriormente, os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores semicondutores sólidos, substâncias que aumentam a velocidade da reação, para se atingir o equilíbrio químico, sem sofrerem alterações químicas. As reações feitas na presença de tais substâncias são chamadas reações catalíticas (CIOLA, 1981).

Semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região de energia mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica semelhantes aos metais (DAVIS e HUANG, 1989). Entre essas duas regiões existe a zona de *band gap*. A energia de *band gap* é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia .

Quanto à condutividade elétrica, esses catalizadores são classificados em:

- Condutores: onde os níveis de energia são contínuos e não há separação entre a BC e a BV;
- Semicondutores: onde existe uma descontinuidade de energia entre as bandas. Porém, os elétrons, em

algumas condições, podem superá-la, sendo promovidos da BV para a BC, gerando um par elétron/lacuna (e^-/h^+) e, com isso, apresentar condutividade elétrica;

- Não Condutores ou Isolantes: onde existe uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas, sendo impossível a promoção eletrônica.

A Figura 1, abaixo, detalha os níveis energéticos dos materiais condutores, semicondutores ou isolantes.

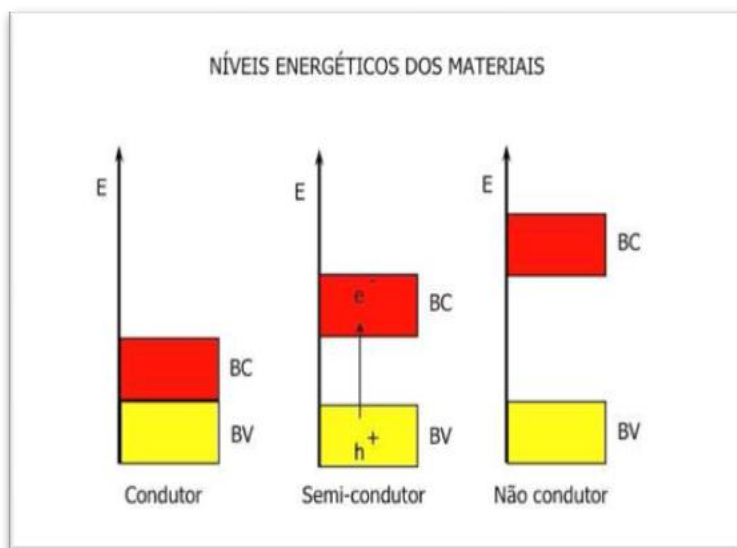


Figura 1 - Níveis energéticos dos materiais. Fonte: TEIXEIRA E JARDIM, 2004.

3.3 Fotocatalisadores Usuais

O fotocatalisador é, em geral, um semicondutor que apresenta a necessidade de uma alta fotoatividade para que ocorra uma rápida transferência de elétrons na sua superfície, ocasionando assim a reação

entre substâncias. Muitas variáveis podem afetar a fotoatividade do catalisador, como por exemplo: tamanho de partícula, área superficial, cristalinidade, habilidade de adsorção, intensidade da luz, concentração do catalizador e pH da solução.

A despoluição ambiental por fotocatalise pode ser mais atraente do que os métodos convencionais de oxidação química porque os semicondutores são baratos, não tóxicos, e capazes de uso prolongado, sem perda substancial da atividade fotocatalítica (LEE, 2004)

A literatura menciona vários trabalhos envolvendo catalizadores semicondutores, como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , kaolin, SiO_2 , Al_2O_3 , ZnS , CdS e V_2O_3 . Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita, como por exemplo, o semicondutor CdS que apesar de absorver radiação de até 510 nm sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd^{2+} e enxofre, inviabilizando sua utilização em processos de despoluição (NOGUEIRA e JARDIM, 1998); o ZnO é geralmente instável em soluções aquosas iluminadas, especialmente a baixos valores de pH (LITTER, 1999).

Um dos mais importantes aspectos da fotocatalise é a disponibilidade de um material como o TiO_2 , o qual está perto de ser, entre todos semicondutores, um fotocatalisador ideal em vários aspectos. Por exemplo, é relativamente barato, altamente estável quimicamente e as lacunas fotogeradas são altamente oxidantes (FUJISHIMA et al, 2000). Dióxido de titânio é um pigmento branco opaco onipresente. É amplamente usado para fazer produtos tão diversos como papel, plástico, protetores labiais, creme dental, e comprimidos farmacêuticos (FRAZER, 2001) e também apresenta alto potencial na área de despoluição ambiental, sensores de gases e células fotovoltaicas devido as suas características únicas (ADACHI et al, 2000).

Existem três estruturas eletrônicas preponderantes para o dióxido de titânio: anatase, rutilo e brookite. Todas elas podem ser encontradas à temperatura ambiente. Entretanto, anatase tornará a ser rutilo entre uma temperatura de 500 a 700°C, dessa forma rutilo é mais estável termodinamicamente (LEE et al, 2008). Todavia, Xia et al (1999) descobriu que a forma anatase tem melhores propriedades químicas e características de fóton devido a sua boa capacidade de absorção e mais baixa taxa de recombinação elétron/lacuna.

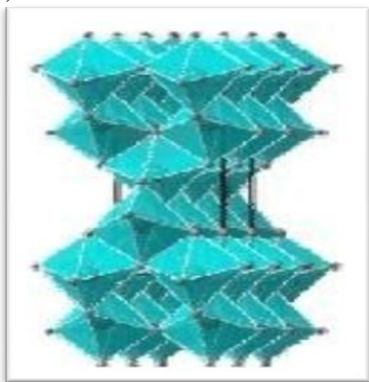
Portanto, a fase que apresenta fotoatividade na degradação de compostos orgânicos é a anatase, tendo as outras duas poucas ou nenhuma contribuição no processo. Apesar de não haver consenso a

respeito desse fato, infere-se como um dos prováveis motivos a baixa adsorção de O_2 na superfície do óxido (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Também a mobilidade e a difusividade dos elétrons no rutilo é 89 vezes menor que na forma anatase (TANG et al, 1994).

Outras estruturas existem também, como por exemplo, *cotunnite* TiO_2 , que foi sintetizada a altas temperaturas sendo um dos materiais policristalinos mais resistentes já conhecidos (DIEBOLD, 2003).

A Figura 2, abaixo, apresenta as formas alotrópicas anatase e rutilo.

a)



b)



Figura 2 – Formas alotrópicas do TiO_2 : a)anatase; b)rutilo.

Fonte: CANDAL, 2001

O fotocatalisador Degussa P25 tem sido usado por muitos pesquisadores como o padrão de referência para comparação com seus modificados/sintetizados TiO_2 . A Figura 3, abaixo, mostra em detalhes uma esfera de TiO_2 .

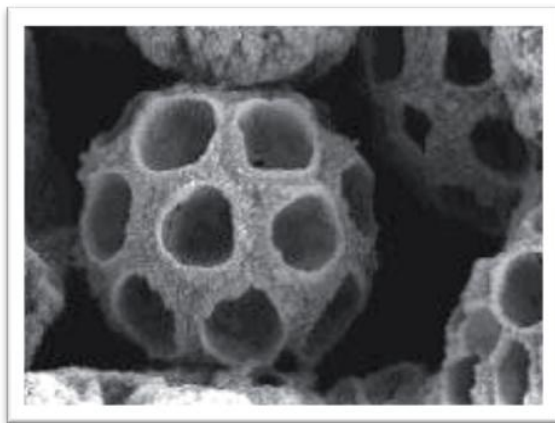


Figura 3 - Esfera de TiO_2 . Fonte: HOOD, 2006

Além das características já citadas, pode-se dizer que o dióxido de titânio aproxima-se muito de um material catalítico ideal, por possuir (MILLS et al, 2003):

- inerte do ponto de vista biológico e químico;
- custo relativamente pequeno;
- excelente poder de reação do par elétron-buraco gerado pelo fóton.

3.4 Fotoativação do TiO_2

Como já citado anteriormente, o dióxido de titânio é um semicondutor, isto quer dizer que em seu estado natural seus níveis de energia não são contínuos e, assim, não consegue conduzir eletricidade. Todavia, quando irradiado por fótons de energia igual ou superior à energia de *band gap*, ocorre uma excitação eletrônica e o elétron é promovido da BV para a BC, gerando um par elétron/lacuna. A Figura 4 representa o processo global de fotoativação de um semicondutor.

FOTOATIVACÃO DO CATALISADOR

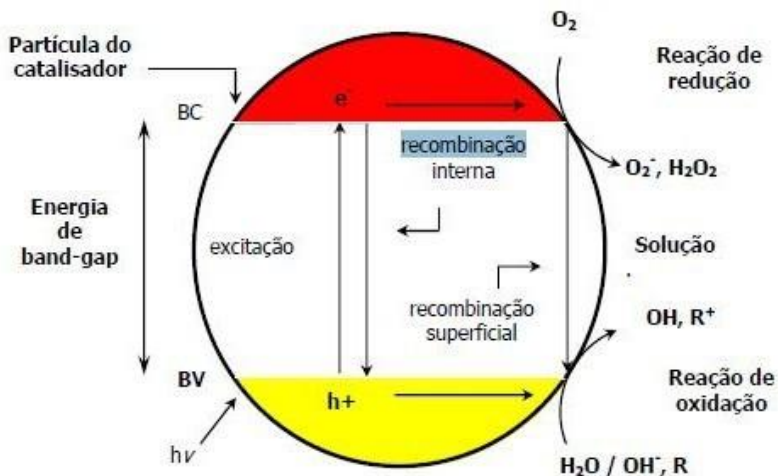


Figura 4 - Processo global de fotoativação de um semicondutor.

Fonte: TEIXEIRA e JARDIM 2004.

As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da BV e a água ou com os íons hidroxila, produzindo os radicais hidroxilas. As reações de redução podem ocorrer entre o elétron da BC e o oxigênio, produzindo o íon radical superóxido, o qual pode produzir peróxido de hidrogênio. Este, por sua vez, produz radicais hidroxilas (SURI et al., 1993).

A energia de *band gap* da anatase é $E_g=3.2$ eV a qual corresponde a um comprimento de onda de 388nm, enquanto que a energia de *bandgap* do rutilo é mais baixa, cerca de $E_g=3.0$ eV (equivalente a 424nm). Ambas as fases anatase e rutilo são ativas fotocataliticamente, porém a atividade da anatase é mais alta e é claramente relacionada à sua estabilidade em absorver água e grupos hidroxilas (DING et al, 2000). Uma desvantagem da anatase frente ao rutilo seria relacionada ao fato dela somente ser capaz de usar menos de 10% da energia do espectro solar devido a sua ampla energia de *band gap* (3.2 eV), enquanto o rutilo (3.0 eV) possui um *band gap* um pouco

menor, mas genericamente menor atividade (ROCKAFELLOW at al. 2009).

3.5 Radiação Ultravioleta (UV)

A radiação ultravioleta corresponde à faixa do espectro eletromagnético com um comprimento de onda menor que a da luz visível e maior que a dos raios X (Figura 5), compreendida desde 200 até 400 nm sendo que usualmente é subdividida em 3 regiões (MASSCHELEIN e RICE, 2002):

- UV A – de 400 a 315 nm: penetram na pele causando alterações indiretas.
- UV B – de 315 a 280 nm: ultrapassam a camada de ozônio
- UV C – de 280 a 200 nm: mais curtos, não atinge a superfície da terra, são filtrados pela camada de ozônio

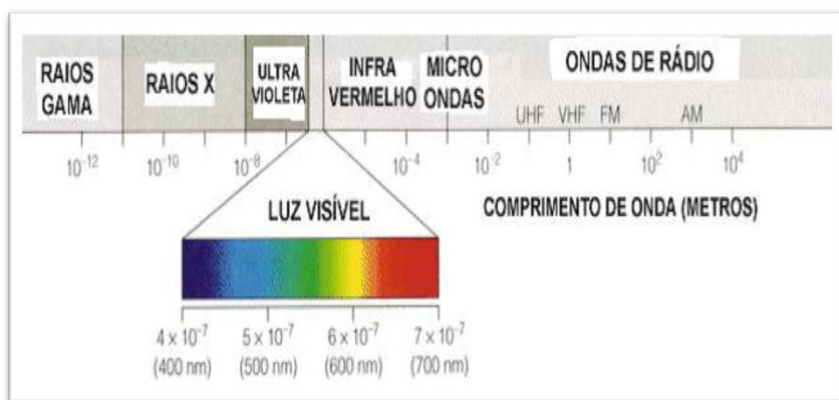


Figura 5 - Espectro eletromagnético (Fonte: <http://efeitoazaron.com> acessado em 7/01/2010)

A radiação ultravioleta é um condicionante com muita relevância nos processos fotomediados, entretanto, as lâmpadas têm uma vida útil que pode variar de acordo com alguns fatores como por

exemplo: composto que está sendo tratado, forma como o reator é operado entre vários outros. Deve-se garantir que a intensidade luminosa está com eficiência garantida para que o processo não seja afetado.

A radiação UV é geralmente usada como agente bactericida em tratamento de água e ar, sendo aproveitada a sua fração mais energética do espectro ultravioleta, o qual corresponde à faixa de 200-280 nm se enquadrando como UV-C. São empregadas lâmpadas germicidas de 254nm que permitem uma taxa de desinfecção eficiente. Uma limitação no uso desta tecnologia está no fato da radiação UV não eliminar a massa microbiana após sua inativação, uma vez que em matrizes gasosas, esta pode ser transportada pelo ar e causar reações alérgicas. Isto acontece por que o tratamento UV age somente impedindo com que as células vivas se repliquem. Desta forma, sobram à massa microbiana morta e os poluentes químicos a serem tratados no efluente final (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

3.6 Fotocatálise Heterogênea com TiO_2

De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), fotocatálise é definida como uma reação catalítica envolvendo absorção de luz por um catalisador ou por um substrato.

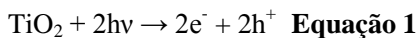
O fenômeno fotocatalítico na estrutura de semicondutores cristalinos, é baseado na sua excitação fotônica por proximidade a radiação UV e luz visível. A foto-excitação conduz a criação de um par elétron/lacuna (e^- , h^+) resultando na passagem de elétrons da banda de valência do semicondutor a sua banda de condução através da zona proibida. Os portadores de carga alcançam a superfície do sólido e atacam moléculas de oxigênio e a água pré-adsorvidas na superfície transformando em formas ativas (O^- , O^{2-} , OH^\cdot). Essas espécies, por sua vez, reagem com complexos de impurezas e as degradam, em casos favoráveis, a produtos de oxidação final (EVSTRATROV et al, 2007).

Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química. A partir desta época, muitas

pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos. A possibilidade de aplicação da fotocatalise à despoluição foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis, onde foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos, durante iluminação de suspensão de TiO_2 . Desde então, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

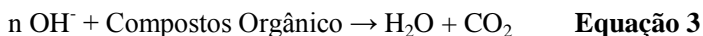
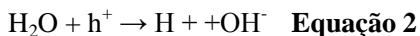
A fotocatalise tem se mostrado como uma tecnologia bastante promissora na degradação de poluentes, e juntamente com outros tipos de processos oxidativos emergentes, certamente deverá substituir, em médio prazo, muitas das chamadas tecnologias convencionais (ZIOILLI, 1999). A grande vantagem da fotocatalise heterogênea sobre os métodos convencionais de tratamento de gases é o fato de proporcionar a total mineralização de compostos orgânicos, evitando assim a transferência de fase do poluente, aliando alta eficiência a baixos custos operacionais (POULIOS e TSACHPINIS, 1999).

Como já mencionado, o mecanismo de fotocatalise tem início quando um fóton incide com energia suficiente sobre a rede de TiO_2 e forma um par elétron-lacuna, segundo a Equação 1:



Onde $h\nu$ representa a energia do fóton, sendo h a constante de Plank, ν a velocidade da luz no meio, e^- o elétron e h^+ a lacuna criada.

Nas superfícies do filme em contato com o ar, existem moléculas de vapor de água adsorvidas, provenientes da umidade do ar na atmosfera. Se o cristal estiver na superfície do filme, a lacuna (falta de elétron da rede) reage com a água e forma radical hidroxila de acordo com a Equação 2 e 3 (FUJISHIMA, 2000).



A fotocatalise heterogênea com TiO_2 já vem sendo aplicada para uma inúmera série de compostos, como por exemplo, alcanos,

cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes, corantes, além da destruição de vírus e bactérias. Dentro disso, o método tem potencialidade para atingir a remediação de efluentes contaminados, desodorização de ambientes e ainda no uso para superfícies auto-esterilizantes e limpantes, Figura 6 abaixo (NOGUEIRA E JARDIM, 1998).

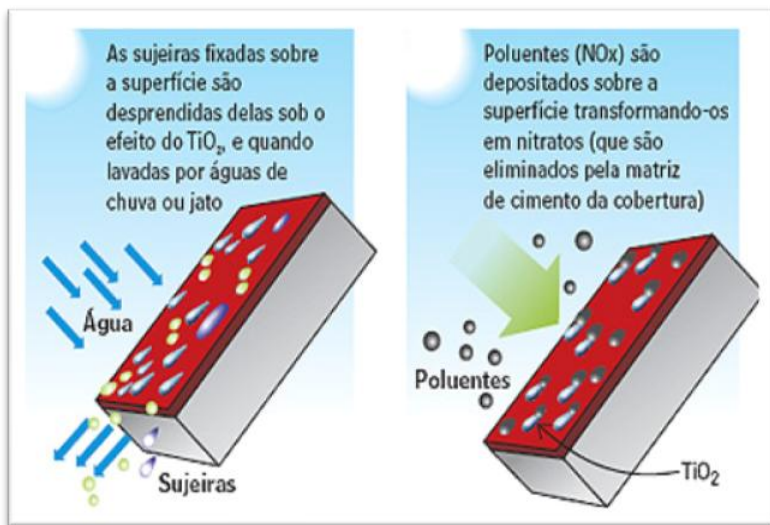


Figura 6 - Mecanismo da ação auto-limpante e despoluidora de uma superfície com propriedades fotocatalíticas. Fonte: MARANHÃO et al, 2008.

3.7 Fatores que Influenciam o Processo de Fotocatálise

Os processos oxidativos avançados sofrem a influência de vários fatores, como a concentração do contaminante orgânico, a presença e a concentração de oxidantes auxiliares (O_3 , H_2O_2), as propriedades e a concentração do catalisador. Além deste, ainda podem influenciar a forma de utilização do catalisador, adsorção, temperatura, pH, geometria e fonte luminosa do reator, presença de ânions, entre

outros (TEIXEIRA E JARDIM, 2004). Mais detalhes de alguns desses fatores são mostrados a seguir.

3.7.1 Concentração do Contaminante Orgânico

A taxa de oxidação fotocatalítica varia com a concentração inicial do contaminante orgânico. Inicialmente, ela aumenta com o aumento da concentração de substrato. Entretanto, após atingir um certo valor crítico, a taxa de oxidação não é alterada por mudanças na concentração do contaminante. A concentração do substrato na qual não se observa mudança na taxa de oxidação fotocatalítica depende do tipo de substância presente e dos parâmetros operacionais (VOHRA e DAVIS, 1993).

3.7.2 Quantidade e Tipo de Catalisador

Faz-se necessário o uso da concentração de catalisador até um valor ótimo, pois excedendo esse valor de concentração de catalisador se reduz a quantidade de foto-energia que será transferida ao processo, em razão do meio opaco oferecido pelas partículas do catalisador. A irradiação deve ser uniforme na superfície do catalisador. O valor ótimo depende do poluente a ser degradado e o seu tipo, além da taxa de geração de radicais livres a qual é decidida pelas condições de operação do reator. Os experimentos em escala laboratorial são muito importantes para se chegar nos valores ótimos, a menos que, os dados estejam disponíveis na literatura existente para condições de operação similares (GOGATE e PANDIT, 2004).

Em geral, pode-se dizer que o desempenho do catalisador num processo de degradação depende de uma série de fatores, além da quantidade e tipo, como: sua forma de estar presente na reação, estar dopado ou não, etc. No caso do TiO_2 ele pode ser usado na forma de suspensão em uma solução ou suportado (aderido à superfície do reator).

3.7.3 Presença de Oxidantes Auxiliares

Além do fotocatalisador e da luz UV, nos POA podem ser utilizados inúmeros oxidantes auxiliares como O_2 , O_3 , H_2O_2 e sais de ferro. Alguns outros oxidantes também estão sendo aproveitados como S_2O_8 , Ag^+ , mas não tão usualmente quanto os primeiros citados (TEIXEIRA e JARDIM, 2004)

3.7.4 Temperatura

Segundo Gálvez et al (2001), a velocidade das reações fotoquímicas não sofre grande influencia da temperatura, comportamento típico de reações iniciadas por absorção de fótons.

O oxigênio parece ser muito mais importante que a temperatura nas reações de oxidação fotocatalíticas. (TEIXEIRA e JARDIM, 2004)

3.7.5 pH

O pH pode ser um dos parâmetros mais importantes para o processo fotocatalítico. Uma vez que a foto-oxidação é acompanhada pela liberação de prótons, a eficiência da foto-oxidação pode mudar com o pH, devido a protonação reversível da superfície do TiO_2 (POULIOS e TSACHPINIS, 1999).

A mais importante razão para a taxa de reação depender do pH é a mudança nas propriedades dos substratos orgânicos a serem degradados (VOHRA e DAVIS, 1993).

3.7.6 Comprimento de Onda da Fonte de Irradiação

O comprimento de onda corresponde a *band gap* de energia para excitação do catalisador. A luz solar pode também ser usada para excitação do catalisador, resultando em níveis de economia considerável (ALFANO et al, 2000).

3.7.7 Projeto do Reator Para o Processo

O projeto do reator deve ser tal que se tenha irradiação uniforme de toda a superfície do catalisador. Este é o maior problema associado com um projeto em grande escala. Além disso, outro ponto que deve ser levado em consideração é a completa eliminação da resistência à transferência de massa (ALFANO et al, 2000).

3.8 Aplicações

Durante os 10 últimos anos a fotocatalise tem se tornado atrativo para a indústria, promovendo o desenvolvimento constante de novas tecnologias. Quando comparada com os tradicionais processos oxidativos avançados é sabido que se tem algumas vantagens, como facilidade de equipamentos e operação a temperaturas ambientes, baixo consumo de energia e consequente diminuição de custos (FUJISHIMA e ZHANG, 2006).

Como são inúmeros os compostos orgânicos, inorgânicos e microorganismos passíveis de remediação por fotocatalise heterogênea, a quantidade de trabalhos dentro dessa perspectiva só tende a crescer a cada dia. Pode-se dizer que as grandes áreas de aplicação da fotocatalise são no tratamento de água, desodorização do ar, superfícies auto-limpantes e anti-embaçantes e ainda materiais auto-esterilizantes (FUJISHIMA e ZHANG, 2006).

Vale ressaltar um dos tópicos mais importantes associados a fotocatalise: o tratamento do câncer de pele. Ratos foram submetidos à injeções de soluções contendo finas partículas de TiO_2 e posteriormente expostos à irradiação. Este tipo de tratamento inibiu claramente o

crescimento do tumor, sendo que após alguns dias foi observado também um efeito anti-neoplástico (FUJISHIMA e ZHANG, 2006).

3.9 Redução da Poluição pela Fotocatálise

Além do potencial autolimpante, uma superfície com propriedades fotocatalíticas pode contribuir para a despoluição do ar. É possível decompor NO_x , SO_x , NH_3 e compostos orgânicos nocivos à saúde como o benzeno, o tolueno e a acetona e transformá-los em substâncias mais inócuas. Essa é uma área de grande interesse por parte dos pesquisadores em nível internacional (MARANHÃO et al, 2008)

Aplicações em escala piloto já estão sendo iniciadas em pavimentos cimentícios em vários países como, Japão, Itália, França, Bélgica e Holanda. Também foram testadas aplicações em pavimentos de concreto e em pisos intertravados (pavers). Resultados confirmaram os dados obtidos em escala laboratorial, com reduções de até 40% na concentração de NO_x nas vias onde foram utilizados produtos com propriedades fotocatalíticas (MARANHÃO et al, 2008).

3.10 Limitações da técnica da Fotocatálise

A maior limitação da técnica da fotocatálise está na necessidade de presença de dois condicionantes: moléculas de água, para a geração dos íons hidroxilas, e utilização de radiação UV para ativação do catalisador(TiO_2). Este último geraria gastos com energia já que somente 5% da irradiação solar que atinge a superfície da Terra tem comprimento de onda menor que 400 nm, sendo 43% é luz visível e 52% é radiação infravelha.

Também pode-se citar que o espectro de absorção da amostra pode afetar sensivelmente o rendimento do processo se esta absorve grande parte da radiação UV, dificultando a penetração de luz (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

3.11 Legislação e normalização para H₂S

Portaria nº 3.214, de 08 de junho de 1978, aprova as Normas Regulamentadoras (NR) do Capítulo V do Título II da Consolidação das Leis do Trabalho, relativo à Segurança e Medicina do Trabalho. A NR-15, Anexo nº 11, determina os “agentes químicos cuja insalubridade é caracterizada por limite de tolerância e inspeção no local de trabalho”. Nesta norma ficam determinados os limites de exposição para cada agente tendo por base 48 horas semanais de trabalho (SCHIRMER, 2004 *apud* HOINASKI, 2006).

De acordo com a NR-15 (Brasil, 1978) o limite de tolerância de exposição ao H₂S é de 8 ppm (12 mg/m³), para jornadas de trabalho de até 48 horas semanais como já citado. Entende-se por limite de tolerância, a concentração ou intensidades máximas, relacionadas com a natureza e o tempo de exposição ao agente, que não causará dano à saúde do trabalhador, durante a sua vida laboral.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliar o potencial fotocatalítico do TiO_2 para tratamento de sulfeto de hidrogênio, duas rotas fotocatalíticas foram escolhidas: impregnação do fotocatalisador em substrato de papel adesivo e a deposição de filmes finos de TiO_2 em substrato de titânio. A seguir, estão relacionadas todas as etapas, assim como os materiais e equipamentos, além dos métodos utilizados no presente trabalho.

4.1 Reagentes

Todos os reagentes foram usados como recebidos e são listados a seguir:

- ácido Nítrico (HNO_3) marca Quimex, grau de pureza P.A. 65% e densidade de 1400g/ml;
- acetona (CH_3)₂CO marca Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza P.A.;
- álcool Etílico Absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) marca LAFAN Química Fina LTD, grau de pureza P.A. 99,5%;
- ácido ortofosforico (H_3PO_4) marca Nuclear, grau de pureza P.A. 85%;
- fosfato de sódio (Na_2HPO_4) marca Nuclear, bibásico anidro P.A.;
- sulfeto de sódio ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) cedido pela empresa Plano Química;
- água deionizada obtida através de um *Deionizador Permutation*.

4.2 Equipamentos e acessórios

Os equipamentos utilizados foram:

- estufa para secagem de vidraria, marca QUIMIS;
- aparelho de ultra-som marca Ultrasonic Cleaner modelo 1400 USC com frequência de 40Khz e potência de 120W;
- balança digital de resolução de 0,0001g e capacidade máxima de 220g, marca Shimadzu modelo AY220;
- mufla, marca QUIMIS;
- chapa aquecedora, marca VERTEX modelo DB-II;
- Phmetro, marca HACH modelo HQ40d;
- Rotâmetro, marca OMEL S/A;
- agitador magnético, marca FiSatom modelo 752 com 30W de potência
- aparelho de *dip-coating*, construído por Fabiano Strada (Física – UFSC)
- vidrarias: toda vidraria utilizada foi lavada com detergente neutro e água deionizada e, ainda, álcool etílico hidratado com posterior secagem em estufa a 105 °C.

4.3 Descrição do Projeto Piloto

Foi utilizado como equipamento de controle um *cooler* (sem o ventilador que o compõe), comumente utilizado para ventilar a CPU de computadores, com a adição de 2 LED de 5mm de diâmetro e UV de 385 a 395nm e 2000 mcd (alto brilho). O corpo do reator foi estendido através de tubo de PVC (Ø 75mm da marca Tigre) na extremidade anterior e de um funil de plástico na extremidade posterior. O esquema básico do sistema utilizado para avaliar a degradação fotocatalítica do H₂S é mostrado na Figura 7.

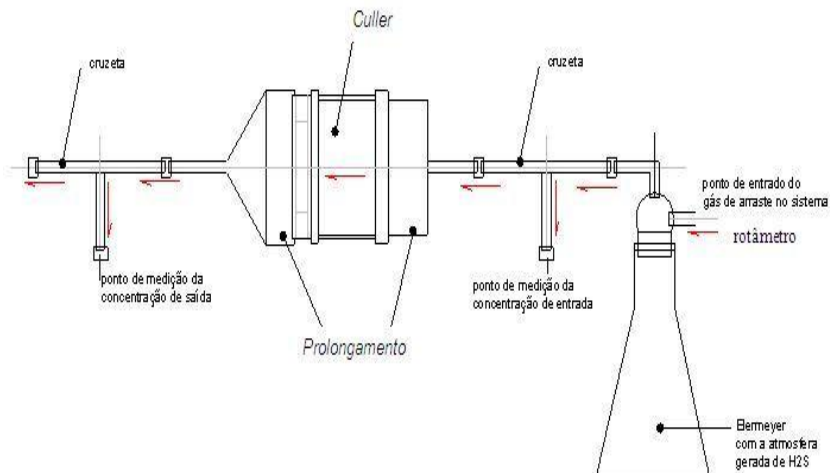


Figura 7 – Vista Lateral do aparato experimental utilizado

O princípio de funcionamento do projeto piloto utiliza um gás de arraste (ar ambiente) para transporte do contaminante. O gás passa através de um Erlenmeyer contendo a solução geradora de H_2S , carregando-o para dentro do reator, o qual contém o fotocatalizador TiO_2 .

4.4. Geração de H_2S

O sulfeto de hidrogênio usado como modelo de poluente no presente trabalho foi gerado de acordo com Canela (1999). Para geração do H_2S foi montado um experimento que consistia na geração contínua do gás a partir de um controle rígido do pH de uma solução de sulfeto de sódio e fosfato de sódio. A solução foi preparada em um erlenmeyer contendo 0,6 g de sulfeto de sódio ($Na_2S \cdot 9H_2O$) e 1,44 g de fosfato de sódio (Na_2HPO_4) em 90 mL de água. O pH foi ajustado a $8,1 \pm 1$ usando

ácido ortofosfórico 1 mol/L diluído a 100 mL. Desta maneira, quando o ar ambiente (gás de arraste) passava através da superfície livre do erlenmeyer, a atmosfera contendo a espécie gasosa H_2S era gerada. Segundo Canela (1999), a solução geradora requer um período de 30 minutos para estabilizar e assim atingir valores reprodutíveis da concentração de H_2S .

4.5 Procedimentos de Análises e Analisador de H_2S

Os procedimentos de análise para verificação do desempenho do reator piloto foram feitos através da medida da concentração de H_2S em dois pontos do sistema: entrada e saída do reator. Para isso, foi feito uso do Analisador de H_2S Jerome X-631 (Figura 8), com limite de detecção de 0,003 ppm (3 ppb) a 50 ppm.



Figura 8 – Jerome X-631. Fonte: CAMPOS, 2009.

Segundo fabricante, a leitura da concentração de H_2S no Analisador Jerome X-631 é realizada através de um fino filme de ouro que, na presença de sulfeto de hidrogênio, sofre um aumento na resistência elétrica proporcional à massa de sulfeto de hidrogênio na amostra (CAMPOS, 2009).

A amostra era inserida no aparelho com o auxílio de uma bomba interna, que succionava o gás por um determinado período de

tempo dependente da concentração do H_2S . O sulfeto de hidrogênio presente na amostra era então absorvido pelo sensor, sendo que o aparelho determinava essa quantidade absorvida, exibindo então a concentração medida de sulfeto de hidrogênio em ppm (CAMPOS, 2009).

4.6 Vazão de Entrada no Reator Piloto

A vazão de entrada do gás no reator era controlada por um rotâmetro calibrado para medição ar ambiente, fornecido através da bomba diafragma pressão/vácuo. A vazão fixada no rotâmetro variou de 240 a 60 L/h.

Todos os teste iniciaram-se com a passagem do gás de arraste contaminado com H_2S até que o equilíbrio de adsorção gás-sólido fosse alcançado, ou seja, após 30 minutos. Esse processo de equilíbrio proporciona uma indicação da afinidade de adsorção entre o reator, fotocatalisador e o H_2S . Após a ocorrência do equilíbrio no processo de adsorção, indicado pela concentração idêntica de H_2S na entrada e saída do reator, foram iniciados os procedimentos de amostragem em intervalos de tempos regulares de 5 minutos para diferentes sistemas de degradação.

4.7 Preparação do Fotocatalisadores

4.7.1 Deposição do TiO_2 sobre papel adesivo

Para o revestimento do reator por impregnação foi utilizado o fotocatalisador *titanium IV oxide*, fabricado pela empresa Nanostructured & Amorphous Materials, cedido pela empresa Inovida. A ficha técnica do produto consta no Anexo 1. A impregnação do TiO_2 foi feita em papel adesivo, posteriormente disposto na parte interna do piloto (Figura 9). A densidade aparente de TiO_2 no recobrimento do papel adesivo foi de $1,93 \text{ mg/cm}^2$.

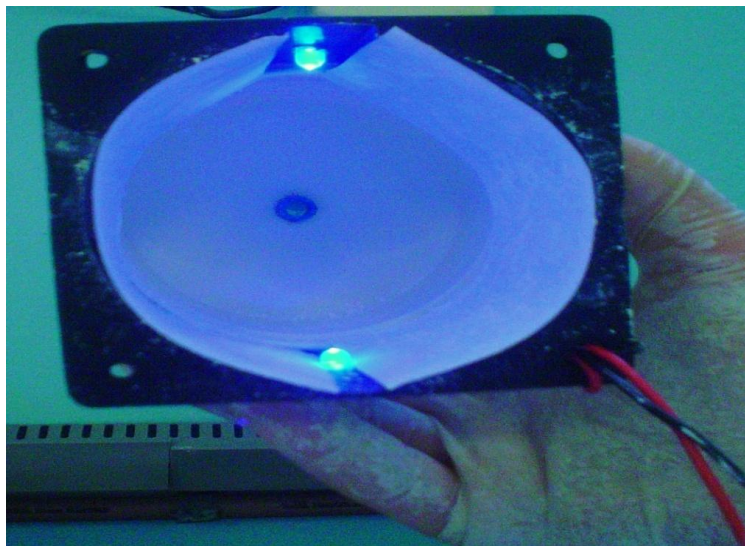


Figura 9 – Detalhe da impregnação do fotocatalisador em papel adesivo inserido na parte interna do reator

4.7.2 Deposição sobre placa de titânio

A parte experimental de deposição dos filmes finos de TiO_2 sobre placa de titânio deste trabalho, foi realizada nas dependências do Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) seguindo as seguintes etapas:

1. Limpeza do substrato;
2. Preparação do sol-gel
3. Deposição e tratamento térmico

4.7.2.1 Limpeza do substrato

O substrato é o local onde as moléculas de dióxido de titânio são depositadas de maneira a formar filmes finos, no caso uma placa de titânio (25cmx8cm) com 0,1mm de espessura.

A limpeza do substrato é parte fundamental do processo de deposição de filmes finos. Caso a limpeza não seja eficiente a deposição do filme fino não terá uniformidade completa.

A metodologia de limpeza aconteceu conforme o trabalho de Ge *et al* (2006) sendo realizada em 3 etapas sequenciais:

- A primeira etapa consistiu na imersão da placa numa solução de HNO_3 10% (v/v) e água deionizada para ser ultrasonicamente limpa em um banho com duração de 30 minutos (Figura 10). Essa etapa teve por objetivo eliminar impurezas orgânicas;

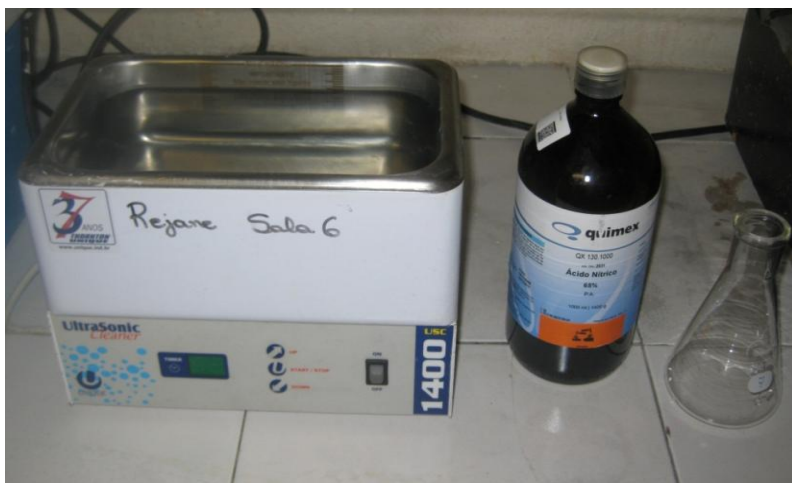


Figura 10 – Banho de ultra som em solução de HNO_3

- A segunda etapa foi transferir o substrato para um becker com acetona e levá-lo ao banho de ultra-som por mais 30 minutos (Figura 11). A importância da limpeza com acetona é para a remoção de gorduras e partículas adsorvidas no substrato;

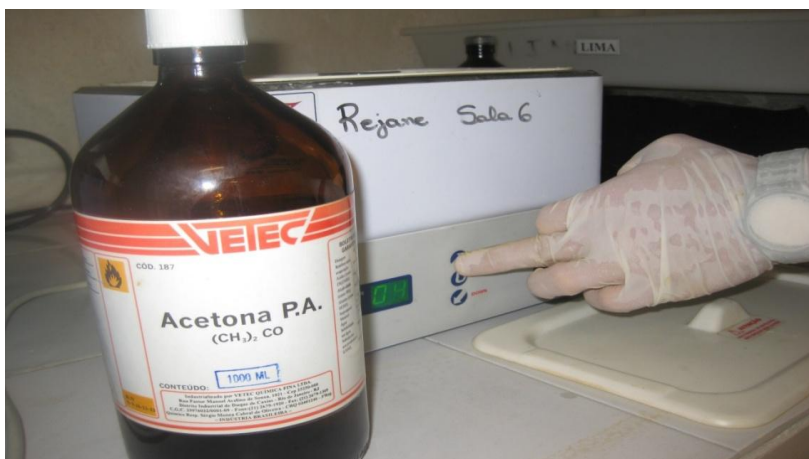


Figura 11 – Banho de ultra som com acetona

- A terceira etapa consistiu em colocar o substrato em um becker com álcool etílico e levá-lo para mais um banho ultrassônico durante 30 minutos (Figura 12). Essa etapa teve por objetivo eliminar bactérias;



Figura 12 – Banho de ultra som com álcool etílico absoluto

Entre cada uma das 3 etapas, os substratos foram totalmente enxaguados em água deionizada corrente, durante 3 minutos, para

eliminar as soluções empregadas e as sujeiras soltas. Por último as placas foram secas em estufa a 55 °C, durante 20 minutos, para esterilizá-las e extrair a água contida nos poros do substrato.

4.7.2.2 Preparação do Sol-Gel

O sol-gel utilizado no presente trabalho foi uma mistura comercial pronta do ácido peroxo titanio (*peroxo titanic acid* - PTA) com um sol peroxo-modificado para a forma anatase (TO) do TiO_2 , – *Mixed Solution of PTA and TO sol*, da marca Green Millennium Photocatalyst modelo *Sagan Coat* TPX85, o qual já apresenta efeito fotocatalítico (forma anatase do TiO_2), após aplicação direta do produto no substrato (metal, resina, etc), por pulverização ou imersão, e subsequente secagem a temperatura ambiente. A película com TPX85 nunca se dissolve na água.

Para garantir a homogeneidade do produto e a formação do gel, 60 mL de TPX85 foram agitados vigorosamente em um agitador magnético (Figura 13), durante 2 horas, levando a desestabilização das partículas coloidais e a união entre as partículas através do processo de crescimento e agregação, formando os géis e/ou precipitados. Na prática, o fenómeno de transição sol-gel pode ser observado quando há um súbito aumento da viscosidade do sistema.



Figura 13 – Detalhe da solução PTX85 sendo agitada magneticamente

4.7.2.3 Deposição e Tratamento Térmico

O processo de deposição do TiO_2 sobre o substrato de titânio foi feito via *dip-coating* em temperatura ambiente, com velocidade de retirada de 1mm/s. Após a imersão no gel a placa foi submetida a tratamento térmico em chapa aquecedora, a 120 °C, para evaporar solventes e melhorar a adesão do filme no substrato (Figura 14). Este procedimento foi repetido por 4 vezes para aumentar a espessura do filme (GE et al, 2006).

De acordo com o fabricante (GREEN MILLENNIUM PHOTOCATALYST) a dureza do filme diminui quando o mesmo não é suficientemente seco, sendo que o filme aderido ao substrato, uma vez depositado e tratado, não perde suas características ao longo do tempo.



Figura 14 – Detalhes do aparelho de *dip-coating* e tratamento térmico a 120 °C.

4.7.2.4 Calcinação

A atividade fotocatalítica e a dureza do filme feito utilizando o TPX85 podem ser aumentadas quando o mesmo é aquecido a altas temperaturas, admissíveis do substrato.

Em seu trabalho Ge et al (2006) encontrou o melhor poder fotocatalítico para os filmes calcinados a 350 °C. No presente trabalho, a solução PTX85 assim como o fotocatalisador *titanium IV oxide* foram calcinados em mufla a 350 °C , por 30 minutos, antes de serem utilizados.

4.8 Avaliação da degradação fotocatalítica do H₂S

Toda a parte prática do experimento piloto iniciou como já citado anteriormente, através do equilíbrio de adsorção gás-sólido, caracterizado pela concentração de entrada e saída no reator iguais. Assim, a avaliação de degradação do H₂S foi realizada em 3 etapas:

1. Foi testada a degradação do H₂S para fotólise. O gás contaminado foi passado pelo reator somente com a luz UV ligada e amostrado na entrada e saída do reator para avaliar a degradação via fotólise;
2. Foi introduzido o fotocatalisador *titanium IV oxide* impregnado sobre papel adesivo, ligada a luz UV e testada a degradação do H₂S para esse sistema;
3. Foi introduzido o fotocatalisador PTX-85 depositado sobre o substrato de titânio, ligada a luz UV e testada a degradação do H₂S para esse sistema.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os resultados obtidos para a avaliação da degradação de H_2S através de fotocatalise por TiO_2 são apresentados e discutidos. Os resultados estão dispostos de forma a agrupar cada análise que foi proposta, facilitando, assim, a sua visualização e discussão, além de permitir uma comparação entre as alternativas estudadas.

O reator foi monitorado e operado durante todos os procedimentos de análise do experimento. As medidas das concentrações de entrada e saída foram realizadas em intervalos de tempo de 5 minutos durante 45 minutos para cada vazão de estudo do presente trabalho.

Todas as análises iniciaram depois que o período de equilíbrio de adsorção gás-sólido fosse alcançado. Esse equilíbrio foi garantido com a concentração de entrada do gás sulfídrico no reator sendo igual a concentração de saída.

5.1 Efeito da vazão de gases

Um parâmetro estudado na avaliação da degradação do H_2S foi o efeito da vazão de gases no sistema. Este efeito foi estudado variando-se a vazão de entrada do gás de arraste (ar ambiente) no reator, para valores de 240, 120 e 60 l/h, para cada etapa de análise. Foi observado que, independentemente, da vazão de entrada no sistema, a degradação ou não-degradação se manteve constante. Isso pode ter ocorrido, pois mesmo com diferentes vazões, a concentração de entrada de H_2S era praticamente a mesma depois que a solução geradora estabilizava.

Caso a taxa de degradação fosse influenciada pela vazão de entrada, um método para se calcular a melhor vazão num sistema de fluxo contínuo seria utilizando o espaço temporal. O espaço temporal é definido como a quantidade de catalisador dividido pela vazão molar de H_2S que entra no reator (CANELA, 1999).

5.2 Avaliação da degradação do H₂S no reator somente com a presença de luz UV

Nos experimentos de degradação do H₂S no reator somente com a presença de luz UV, as concentrações de entrada e saída de H₂S foram constantes em todas as avaliações para todas as vazões testadas, o que comprova que a fotólise no reator não possuía capacidade de remoção da concentração do poluente em questão. Os resultados das concentrações de entrada e saída estão descritos na Tabela 3 para uma vazão de 240 l/h.

Tabela 3 – Detalhe da análise das concentrações somente com a presença de luz UV

Horário de Amostragem	Concentração de Entrada H₂S (ppm)	Concentração de Saída H₂S (ppm)
16:00	25	25
16:05	23	22
16:10	23	23
16:15	23	23
16:20	21	20
16:25	20	20
16:30	18	18
16:35	18	18
16:40	18	18
16:45	18	18
Concentração Média de Entrada = 20,7		Concentração Média de Saída = 20,5

5.3 Avaliação da degradação do sulfeto de hidrogênio no reator com a presença do fotocatalisador *titanium IV oxide*

Após inserir o fotocatalisador *titanium IV oxide*, caracterizado a adsorção gás-sólido no reator, a lâmpada UV foi então ligada e o procedimento de amostragem teve início para o sistema em questão. As medidas das concentrações de entrada e saída apontaram para uma eficiência de degradação máxima de 20%, e de média 12,6%. A Tabela 4 mostra a amostragem das concentrações de entrada e saída no piloto, para uma vazão de 120 l/h.

Tabela 4 – Detalhe das análises de concentração para o fotocatalisador *titanium IV oxide*

Horário de Amostragem	Concentração de Entrada H ₂ S (ppm)	Concentração de Saída H ₂ S (ppm)
18:00	24	23
18:05	24	22
18:10	21	19
18:15	21	19
18:20	21	18
18:25	21	18
18:30	21	18
18:35	21	17
18:40	20	17
18:45	20	16
Concentração Média de Entrada = 21,4		Concentração Média de Saída = 18,7

5.4 Avaliação da degradação do sulfeto de hidrogênio no reator com a presença do fotocatalisador PTX85

Na análise de eficiência de degradação do H_2S no reator com a presença do fotocatalisador PTX85 mais iluminação UV, as concentrações de entrada e saída de H_2S no sistema foram constantes para todas as avaliações feitas. O que comprova que a combinação deste fotocatalisador no reator não possuiu capacidade de degradação do gás sulfídrico. Isso pode ter ocorrido por que o gel no processo de *dip-coating* não se aderiu de forma adequada à superfície do substrato, formando um filme não-uniforme e descontínuo. A Tabela 5 detalha as concentrações de entrada e saída no reator para uma vazão de 60 l/h.

Tabela 5 – Detalhe das análises de concentração para o fotocatalisador PTX85

Horário de Amostragem	Concentração de Entrada H_2S (ppm)	Concentração de Saída H_2S (ppm)
14:00	18	18
14:05	18	18
14:10	18	18
14:15	18	17
14:20	18	17
14:25	17	17
14:30	17	17
14:35	17	17
14:40	17	17
14:45	17	17
	Concentração Média de Entrada = 17,5	Concentração Média de Saída = 17,3

No trabalho realizado por Canela (1999) não foi verificada a degradação de H_2S somente para a luz UV, e sim foi testada a eficiência

do conjunto fotocatalisador mais radiação, obtendo-se um valor de 99% de remoção independente da concentração de entrada. Portela et al (2007) também não verificou a eficiência do processo somente para a radiação ultravioleta, obtendo a melhor atividade fotocatalítica de destruição do H_2S de 20% para uma concentração de entrada de 30 ppm. De acordo com Campos (2008) a eficiência de remoção do gás sulfídrico foi em torno de 95%, tanto para o caso sem o fotocatalisador quanto para o qual o TiO_2 foi empregado. Portanto, nestas condições de operação, a degradação do H_2S foi realizada basicamente pela radiação ultravioleta, ou seja, a adição do fotocatalisador no reator não ocasionou no aumento da destruição do H_2S .

Os produtos da oxidação do H_2S encontrado por Canela (1999) foram somente íons sulfato. Portela et al (2007) encontrou íons sulfatos e também SO_2 , tendo a atividade fotocatalítica reduzida quando o sulfato se acumulava na superfície do fotocatalisador.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A realização do presente trabalho proporcionou um maior conhecimento sobre os processos oxidativos avançados, em especial a fotocatálise heterogênea, a qual tem se mostrado uma tecnologia com grande potencial na degradação de poluentes.

A fotólise realmente não ocorreu no reator, comprovando que somente a radiação UV não possuía capacidade de degradação do H_2S . A avaliação da degradação do H_2S no reator com a presença do fotocatalisador PTX85 foi insatisfatória. A avaliação da degradação do H_2S no reator com a presença do fotocatalisador *titanium IV oxide* obteve eficiência média de 12,6% e máxima de 20%, comprovando o processo de fotocatálise.

Acredita-se que o grande problema para implementação de processos fotocatalíticos seja o desenvolvimento e otimização de reatores em escala industrial, onde uma interface com a engenharia faz-se necessária (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Para desenvolver um

projeto de reator fotocatalítico em escala industrial, devem-se considerar os parâmetros mais importantes como: a configuração do reator, a área superficial iluminada, a taxa de transferência de massa, a possibilidade de aumento de escala, a fonte de radiação UV e a cinética da reação intrínseca (DIJKSTRA *et al*, 2001).

Além dos parâmetros convencionais do projeto de um reator fotocatalítico, o principal desafio é a iluminação eficiente do catalisador. A maior área possível deve ser iluminada, para alcançar uma alta eficiência no reator. Desta forma, em sistemas imobilizados, a espessura da camada de catalisador suportado deve ser suficientemente pequena de modo a permitir que a luz atinja todo o catalisador (GOGATE e PANDIT, 2004).

Como recomendações a partir dos resultados obtidos, podemos sugerir para trabalhos futuros:

- Realizar os próximos estudos envolvendo o ventilador do *cooler* o qual foi retirado por quebrar as partículas de H_2S (muito instáveis) e proporcionar uma falsa degradação do poluente;
- Realizar testes com o fotocatalisador suportado em filtro para que o gás contaminado possa ter maior área de contato com o TiO_2 ;
- Estudar a presença de O_2 e umidade do gás contaminado, parâmetros esses essenciais para que a fotocatalise ocorra;
- Testar até o fotocatalisador até a sua saturação;
- Testar para amostras reais, como por exemplo biogás de uma estação de tratamento de esgotos.

7. REFERÊNCIAS

ADACHI, M.; MURATA, Y.; HARADA, M.; YOSHIKAWA, S.; **Formation of titania nanotubes with high photo-catalytic activity.** Chemistry Letters 29 (8), pages 942–943, 2000.

ALFANO, O.M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO A.E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. **Photocatalysis in water environments using artificial and solar light.** Catalysis Today, v. 58, p. 199-230, 2000.

CAMPOS, P. B. **Avaliação do Tratamento de Sulfeto de Hidrogênio Através de Fotocatálise.** 55 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

CANDAL, R. J.; Bilmes, S. A.; Blesa, M. A. **Semiconductores com actividad fotocatalítica.** Em Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea; Blesa, M., ed.; *Red CYTED VIII-G*, Argentina, cap. 4, 2001.

CANELA, M. C. **Identificação e Destruição Fotocatalítica em Fase Gasosa de Compostos Causadores de Odor em Efluentes.** 138f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química – Unicamp, Campinas-SP, 1999.

CANIZARES, P.; HERNANDEZ, O. M.; RODRIGO, M. A.; BARRERA, D. C. E.; ROA-MORALES G.; SAEZ, C. **A comparison between Conductive-Diamond Electrochemical Oxidation and other Advanced Oxidation Processes for the treatment of synthetic melanoidins.** Journal of hazardous materials. volume 164, n^o 1, pp. 120-125, 2009.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.
<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_saude.asp> acesso em 20 de fev. 2010.

CHEN, J.; EBERLEIN, L.; LANGFORD, C. H. **Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO₂ supported on a zeolite.** J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 5994 1–7, 2002.

CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**; Editora Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.

DAVIS, A.P.; HUANG, C.P. **Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process.** Water Sci. Technol ., v.21, p.455-464, 1989.

DEZOTTI, M. Curso de “**Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos**” oferecido pelo Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, de 4 de maio a 30 de setembro de 1998.

DIEBOLD, U. **Surface science for titanium dioxide.** Surface Science Reports, Volume 48, Issues 5-8, pages 53-229, 2003.

DING, Z.; LU, G. Q.; GREENFIELD, P. F. **Role of the crystalline phase of TiO₂ in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water.** J. Phys. Chem., B 104 pp. 4815–4820, 2000.

DIJKSTRA, M. F. J. , MICHORIUS, A. , BUWALDA, H. , PANNEMAU, H. J. , WILKELMAN, J. G. M. , BEENACKERS, A. A. C. M. Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation. *Catalysis Today*, v.66, n.2-4, p.487-494, 2001.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.;PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation**. Water Research 36 1034–1042, 2002.

EVSTRATOV A. ; CHIS C. ; TAULEMESSE J. M. ; GAUDON P. ; LOPEZ-BLANCHERE C. **Photosensitive composite disordered nanostructures over acceptor supports: selective free charge carrier generators for environmental applications**. Récents Progrès en Génie des Procédés – Numéro 96, Ed. SFGP, Paris, France, 2007.

FRAZER, L. **Environmental health perspectives**. Volume 109, number 4, April 2001.

FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK D. A. **Titanium dioxide photocatalysis**. *Journal of Photochemistry and Photobiology. C: Photochemistry reviews*, v. 1, p. 1-21, 2000.

FUJISHIMA A E ZHANG, X. **Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches**. *C. R. Chimie*. 9, 750–760pp, 2006.

GÁLVEZ, J.B.; RODRÍGUEZ, S.M.; GASCA, C.A.E.; BANDALA, E.R.; GELOVER, S.; LEAL, T. **Purificación de aguas por**

fotocatálisis heterogênea: estado del arte. In: *CYTED Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea*. 2001.

GE, L.; XU, M.; FANG, H.; SUN, M. **Fabrication and characterization of nano TiO₂ thin films at low temperature.** Materials Research Bulletin, v. 41 p. 1596–1603, 2006.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions.** Advances in Environmental Research, v.8, p. 501-551, 2004.

GOUVÊA, C.A.K.; WYPYCH, F.; MORAES, S.G.; DURÁN, N.; NAGATA, N.; PERALTA ZAMORA, P. **Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution.** Chemosphere, v.40, n.4, p. 433-440, 2000.

GREEN MILLENNIUM PHOTOCATALYST. **Product Overview PTX85.**

<<http://www.greeninnovationsgroup.com/Titania/products.htm>> Acesso em 10 de fev. 2010.

HAPEMAN, C.J.; TORRENTS, A. **Direct radical oxidation process.** Pesticide Remediation Soils and Water. Wiley, New York, pp. 161–180, 1998.

HOINASKI, L. **Avaliação de Nano-Estruturas de Carbono para Análise de Compostos Orgânicos Voláteis.** 76 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

HOOD, E. **Nanotechnology: Looking As We Leap.** *Environmental Health Perspectives*. Vol 114. n. 5, 2006.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TAN, Z. **Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment.** *Waste Management*, v.13, p.361-377, 1993.

JOSEPH, C. G.; LI PUMA, G.; BONO, A.; KRISHNAIAH, D. **Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review.** *Ultrasonics Sonochemistry*. volume 16. Issue 5. pages 583–589, 2009.

KARKMAZ, M.; PUZENAT, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. **Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth, mineralization of the azo-group** to nitrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 51, p.181-192, 2004.

KONSTANTINOU, I.K.; ALBANIS, T.A. **TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations.** A review. *Applied Catalysis B: Environ.*, Amsterdam, v. 49, p. 1-14, 2004.

LANDMANN, M. C.; RIBEIRO, H.; DEAK, CSABA. **Uma proposta metodológica para estimar o custo da poluição do ar nas análises de viabilidade de sistemas de transportes urbanos.** *Revista TRANSPORTES*, v. XV, n. 1, p. 42-49, junho 2007.

LEE, A. C.; LIN, R. H.; YANG, C. Y.; LIN, M. H.; WANG, W. Y. **Preparations and characterization of novel photocatalysts with mesoporous titanium dioxide (TiO₂) via a sol-gel method.** *Materials Chemistry and Physics* 109 pages 275–280, 2008.

LEE, S. H. **Photocatalytic Nanocomposites Based on TiO₂ and Carbon Nanotubes**. Tese de Doutorado. Materials Science and Engineering, University of Florida, 2004.

LITTER, M. **Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems**. Applied Catalysis B, Environmental, v.23, p. 89-114, 1999.

MANSILLA, H.D., YEGER, M.C., FREER, J., RODRÍGUEZ, J. BAEZA, J. **Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry**. *Water Sci. Technol.* 35, pp. 273–278, 1997.

MARANHÃO, F.; LOH, K.; JOHN, V.M. **O uso da fotocatalise em materiais autolimpantes**. Revista Técnica, v.141. dezembro, 2008.

MASSCHELEIN, W. J.; RICE, R. G. **Ultraviolet Light in Water and Wastewater Sanitation**. Boca Raton: CRC Press, 2002.

MILLS, A.; LEPRE, A.; ELLIOTT, N.; BHOPAL, S. PARKIN I.P.; O'NEILL, S. A. **Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: A reference film photocatalytic Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 160, p. 213- 224, 2003.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. **A Fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. *Química Nova*, v. 21, n. 1. p. 69-72, 1998.

PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via magnetron**

sputtreing dc. 2007. 185 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

POULIOS I.; TSACHPINIS I. **Photodegradation of the textile dye reactive black 5 in the presence of semiconducting oxides.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology. v. 74. p. 349-357, 1999.

PORTELA, R., SANCHEZ, B., CORONADO, J. M., CANDAL, R., SUAREZ, S. **Selection of TiO₂-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H₂S removal.** Catalysis Today 129, 223-230p, 2007.

QUADROS, M. E., HOINASKI, L., SCHIRMER, W. N., DE MELO LISBOA, H. **O uso da fotocatalise para a desinfecção desodorização do ar interno.** XIII SILUBESA – Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belém- PA, 2008.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. - **Environmental electrochemistry – fundamentals and its applications in pollution abatment.** Academic Press, 1997.

ROCKAFELLOW, E. M.; STEWART, L. K.; JENKS, W. S. **Is sulfur-doped TiO₂ an effective visible light photocatalyst for remediation?** Applied Catalysis B: Environmental 91 554–562, 2009.

SCHIRMER, W.N. **Amostragem, analise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis e odorantes na estação de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo.** 2004. 140 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)- Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D.; CRITTENDEN, J.C.; PERRAM, D.; MULLINS, M. **Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water.** Water Environmental Research, v.65, n.5, p. 665-73, Jul./Aug. 1993.

TANG, H.; PRASAD, K.; SANJINES, R.; SCHMID, P. E.; LÉVY, F. **“Electrical and Optical Properties of TiO₂ Anatase Thin Films”** Journal of Applied Physics 2042, 1994.

TEIXEIRA, C.P. de A.B.; JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos.** Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas, 2004.

VOHRA, M.S.; DAVIS, A.P. **Photocatalytic Oxidation: The Process and its Practical Applications.** Proceedings of the Twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference (A.P. Davis, ed.), University of Maryland, 1993.

XIA,B.; HUANG, H.; XIE, Y. **Heat treatment on TiO₂ nanoparticles prepared by vapor- phase hydrolysis.** Mater. Sci. Eng. B57 150p., 1999.

ZIOLLI, R.L. **Fotodegradação da Fração de Petróleo Solúvel em Águas de Mar Sob Ação da Luz Solar.** Tese de Doutorado. Instituto de Química, UNICAMP, 1999.

8. ANEXOS

Anexo 1 – Especificações TiO₂ (*titanium IV oxide*)

Certificate of Analysis

Titanium oxide (anatase)

APS: 10 nm, Purity: ≥ 99.99%

Stock #: 5425HT

Components	Contents (ppm)
Al	≤ 20
Ca	≤ 75
Mg	≤ 65
Nb	≤ 119
S	≤ 165
Si	≤ 102

Material Safety Data Sheet

acc. to OSHA and ANSI

Rev. date: 06/28/2007

1 Identification of substance:

- **Trade name:** Titanium (IV) oxide, Anatase
- **Manufacturer:**

MTI Corporation

2700D Rydin Road, Richmond, CA 94804,USA

Tel: 510-525-3070

Fax: 510-525-4705

E-mail: sales@mticrystal.com

Web site: www.mtixtl.com

2 Composition/Data on components:

- **Chemical characterization:**
Description: (CAS#)

Titanium (IV) oxide, Anatase (CAS# 13463-67-7), 99.99%

- **Identification number(s):**
- **EINECS Number:** 215-282-2

3 Hazards identification

- **Hazard description:** Xn Harmful
- **Information pertaining to particular dangers for man and environment:**
R 20 Harmful by inhalation.

R 40 Limited evidence of carcinogenic effects.

4 First aid measures

- **After inhalation**

Supply fresh air. If required, provide artificial respiration.
patient warm.
Seek immediate medical advice.

- **After skin contact**

Immediately wash with water and soap and rinse thoroughly.
Seek immediate medical advice.

- **After eye contact**

Rinse opened eye for several minutes under running water. Then
consult a doctor.

- **After swallowing** Seek immediate medical advice.

5 Fire fighting measures

- **Suitable extinguishing agents**

Product is not flammable. Use fire fighting measures that suit
surrounding fire.

- **Protective equipment:**

Wear self-contained respirator.
Wear fully protective impervious suit.

6 Accidental release measures

- **Person-related safety precautions:**

Wear protective equipment. Keep unprotected persons away.
Ensure adequate ventilation

- **Measures for environmental protection:**

Do not allow material to be released to the environment without
proper governmental permits.

- **Measures for cleaning/collecting:**

Dispose contaminated material as waste according to item 13.
Ensure adequate ventilation.

- **Additional information:**

See Section 7 for information on safe handling

See Section 8 for information on personal protection equipment.
See Section 13 for disposal information.

7 Handling and storage

- **Handling**
- **Information for safe handling:**
Keep container tightly sealed.
Store in cool, dry place in tightly closed containers.
Ensure good ventilation at the workplace.
Prevent formation of dust.
- **Information about protection against explosions and fires:**
No special measures required.
- **Storage**
- **Requirements to be met by storerooms and receptacles:**
No special requirements.
- **Information about storage in one common storage facility:** Not required.
- **Further information about storage conditions:**
Keep container tightly sealed.
Store in cool, dry conditions in well sealed containers.

8 Exposure controls and personal protection

- **Additional information about design of technical systems:**
Properly operating chemical fume hood designed for hazardous chemicals and having an average face velocity of at least 100 fpm per minute.

Components with limit values that require monitoring at the workplace:

Titanium dioxide	
	mg/m ³
ACGIH TLV	10; A4

Belgium TWA	10
Denmark	6
France TWA	10
Germany TWA	1.5 (respirable fraction of the aerosol)
Ireland TWA	5 (respirable dust)
	10 (total inhalable dust)
Netherlands TWA	10 (inhalable)
Switzerland TWA	6
United Kingdom TWA	4 (respirable dust)
	10 (total inhalable dust)
OSHA PEL	15 (total dust)

- **Additional information:** No data

- **Personal protective equipment**

- **General protective and hygienic measures**

The usual precautionary measures for handling chemicals should be followed.

Keep away from foodstuffs, beverages and feed.

Remove all soiled and contaminated clothing immediately.

Wash hands before breaks and at the end of work.

- **Breathing equipment:**

Use suitable respirator when high concentrations are present.

- **Protection of hands:** Impervious gloves

- **Eye protection:** Safety glasses

- **Body protection:** Protective work clothing.

9 Physical and chemical properties:

- **General Information**

- **Form:** Powder

- **Color:** White

- **Odor:** Odorless

- | <u>Value/Range</u> | <u>Unit</u> | <u>Method</u> |
|--------------------|-------------|---------------|
|--------------------|-------------|---------------|

-
- **Change in condition**
 - **Melting point/Melting range:** 1830-1850 ° C
 - **Boiling point/Boiling range:** 2500-3000 ° C
 - **Sublimation temperature / start:** Not determined
 - **Flash point:** Not applicable
 - **Ignition temperature:** Not determined
 - **Decomposition temperature:** Not determined
 - **Danger of explosion:**
Product does not present an explosion hazard.
 - **Explosion limits:**
 - **Lower:** Not determined
 - **Upper:** Not determined
 - **Vapor pressure:** Not determined
 - **Density:** at 20 ° C 4.23 g/cm³
 - **Solubility in / Miscibility with**
 - **Water:** Insoluble
-

10 Stability and reactivity

- **Thermal decomposition / conditions to be avoided:**
Decomposition will not occur if used and stored according to specifications.
 - **Materials to be avoided:**
Acids
-

Metal powders

- **Dangerous reactions** No dangerous reactions known
- **Dangerous products of decomposition:**
No dangerous decomposition products known

11 Toxicological information

- **Acute toxicity:**
- **Primary irritant effect:**
- **on the skin:** Irritant to skin and mucous membranes.
- **on the eye:** Irritating effect.
- **Sensitization:** No sensitizing effects known.
- **Other information (about experimental toxicology):**
Tumorigenic effects have been observed on tests with laboratory animals.
Carcinogenic effects have been observed on tests with laboratory animals.
- **Additional toxicological information:**
To the best of our knowledge the acute and chronic toxicity of substance is not fully known.
IARC-3: Not classifiable as to carcinogenicity to humans.
ACGIH A4: Not classifiable as a human carcinogen: Inadequate data which to classify the agent in terms of it's carcinogenicity in humans and/or animals.
The Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS) contains tumorigenic and/or carcinogenic and/or neoplastic data components in this product.

12 Ecological information:

- **General notes:**
Do not allow material to be released to the environment without proper governmental permits.

13 Disposal considerations

-
- **Product:**
 - **Recommendation**
Consult state, local or national regulations for proper disposal
 - **Uncleaned packagings:**
 - **Recommendation:**
Disposal must be made according to official regulations.
-

14 Transport information

Not a hazardous material for transportation.

- **DOT regulations:**
 - **Hazard class:** None
 - **Land transport ADR/RID (cross-border)**
 - **ADR/RID class:** None
 - **Maritime transport IMDG:**
 - **IMDG Class:** None
 - **Air transport ICAO-TI and IATA-DGR:**
 - **ICAO/IATA Class:** None
 - **Transport/Additional information:**
Not dangerous according to the above specifications.
-

15 Regulations

- **Product related hazard informations:**
-

-
- **Hazard symbols:** Xn Harmful
 - **Risk phrases:**
20 Harmful by inhalation.
40 Limited evidence of carcinogenic effects.
 - **Safety phrases:** 22 Do not breathe dust.
 - **National regulations**
All components of this product are listed in the U.S. Environmental Protection Agency Toxic Substances Control Act Chemical Substance Inventory.
 - **Information about limitation of use:**
For use only by technically qualified individuals.

16 Other information:

Employers should use this information only as a supplement to other information gathered by them, and should make independent judgement as to the suitability of this information to ensure proper use and protect the health and safety of employees. This information is furnished without warranty, and any use of the product not in conformance with this Material Safety Data Sheet, or in combination with any other product or process, is the responsibility of the user.

